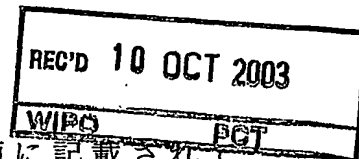


21.08.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 7 月 2 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 1 4 4 4 6  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 1 4 4 4 6 ]

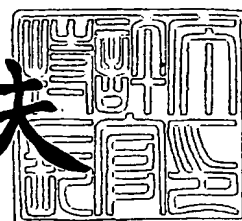
出 願 人  
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-4804

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 77/00  
C08K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市向陽台 1 - 2 - 5 4

【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市口谷東 1 - 5 5 - 1 - 1 0 3

【氏名】 原 和宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 5 - 5 0 9

【氏名】 大野 良貴

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

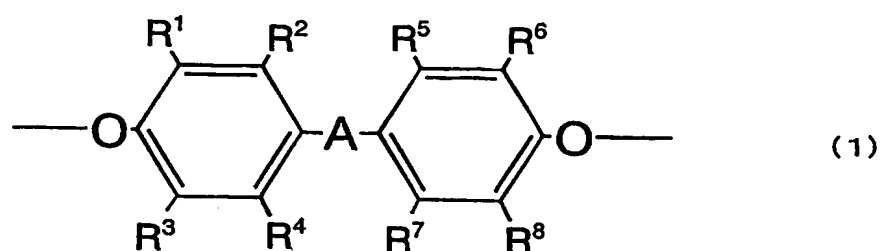
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミド樹脂およびポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有するポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリエーテル化合物が、下記一般式 (1) :

【化 1】

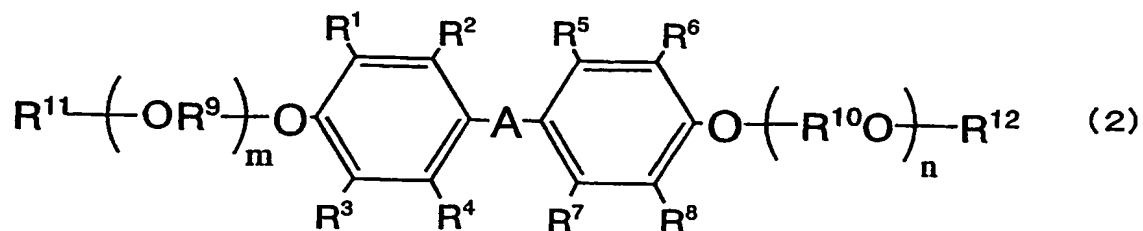


(式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、炭素数 1～20 のアルキレン基、または炭素数 6～20 のアルキリデン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1～5 の 1 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

で表される構造を有する事を特徴する、ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】 前記ポリエーテル化合物が下記一般式 (2) :

【化 2】



(式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、炭素数 1～20 のアルキレン基、または炭素数 6～20 のアルキリデン基であり、R<sup>1</sup>、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m + n \leq 50$ である。)

で表される構造を有する事を特徴する、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 前記ポリアミド樹脂および、前記ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を混練することによって得られる、請求項1または2に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 前記ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の等価面積円直径[D]が3000 Å以下であるものの比率が20%以上である、請求項1、2または3に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径[D]の平均値が5000 Å以下である、請求項1、2、3または4に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚が500 Å以下である事を特徴とする、請求項1、2、3、4または5に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の最大層厚が2000 Å以下である事を特徴とする、請求項1、2、3、4、5または6に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の単位比率当たりの粒子数[N]値が30以上である事を特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6または7に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項9】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均アスペクト比(層長さ/層厚の比)が10～300である、請求項1、2、3、4、5、6、7または8に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物を溶融混練することにより得ることを特徴とする、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミド樹脂、および特定のポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有するポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミド樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れる為、射出成形材料、繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されている。しかしながら、結晶性が高いために、肉厚が薄い成形体や肉厚が不均一で形状が複雑な成形体などを射出成形すると反りが生じて成形体が変形する等の問題があった。その様な問題に対しては一般的に様々な無機粒子の配合による改良が試みられてきた。しかしながら、それによって製品の表面外観が損なわれたり、あるいは繊維状無機物が配向することによって異方性が生じ、やはり成形体の変形する問題があった。

【0003】

こうした無機粒子の欠点は、一般に無機粒子の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられており、無機粒子を微分散化する技術が望まれていた。

【0004】

無機粒子の中でも膨潤性粘土化合物をポリアミド樹脂に微分散させたポリアミド樹脂組成物が開示されている（特開昭62-74957号公報、特開平2-69562号公報、特開平6-80873号公報、特開平6-228435号公報、特開平11-349811号公報、特開平6-248176号公報、特開平8-283567号公報、特開平9-241505号公報、特開2001-2913号公報）。これらの技術はポリアミド樹脂の重合時にモンモリロナイト等の膨潤性粘土化合物を添加して得られるものである。しかしながら粘土化合物によつ

て重合物の熔融粘度が高まり、重合の攪拌不良が起こる。従って重合法では数%程度の少量しか粘土化合物を用いることができないために、製品設計が制限されていた。また、難燃剤や安定剤等の副原料をコンパウンディングするには工程を余分に設ける必要があるなど工程が煩雑になること等、改善が望まれていた。

#### 【0005】

上記技術の別の問題としては、膨潤性粘土化合物の均一微分散化のために用いられる表面処理剤として有機アンモニウム塩が採用されている点である。有機アンモニウム塩はポリアミド樹脂の加工温度で長時間滞留すると劣化を起し、機械物性や靱性などの品質低下の原因となっていた。この点でも改善が望まれていた。

#### 【0006】

一方、押出によってポリアミド樹脂に膨潤性粘土化合物を微分散させたポリアミド樹脂組成物の開示もある（特開平8-319417号公報、特開2000-212432号公報、特開2000-290500号公報、特開2001-302845号、国際公開97-11998号公報など）。しかしながら、上記の発明では分散が不十分であるので物性への改善効果が不十分であった。また、粘土化合物の表面処理剤として有機アンモニウム塩が採用されている為に加工中に劣化を起す可能性があり、機械物性や靱性などの品質低下の原因となっていた。さらに上記発明の中で特開2000-212432号では末端が封止されたナイロンが必須あること、国際公開97-11998号ではビシクロ環を有する有機アンモニウム塩が必須であることから、工業的に不適であった。

#### 【0007】

上記の方法とは別に、膨潤性粘土化合物の層を劈開し易くして微分散化し易くする技術として、ポリビニルピロリドン等の高分子化合物（インターカレントポリマー）を層状ケイ酸塩の層間にインターカレートして層間化合物とする技術（特開平9-118518号）が開示されている。しかしながら、この発明では、層間化合物は開示されているものの、該層間化合物を劈開してポリアミド樹脂へ微分散化する技術は開示されておらず、ポリアミド樹脂中に膨潤性粘土化合物を微分散させる事は困難であった。

## 【0008】

一方、熱可塑性樹脂中で膨潤性粘土化合物の層を劈開して微分散化するためには、膨潤性粘土化合物を水溶性化合物で処理して粘土層間化合物にする事が特に有効であるという技術がある（特開平10-259016号公報、特開平10-310420号公報）。該技術によって、表面外観の低下を生じることなく、弾性率や耐熱性を高めることができたが、各種物性をさらに高めることに加え、射出成形時の反りを改善することへの強い要求があった。

## 【0009】

以上、熔融混練などの簡便な方法によって、ポリアミド樹脂中に膨潤性粘土化合物を均一微分散させること、それによって優れた特性を有するポリアミド樹脂組成物を得る技術は未だ見出されていないのが現状である。

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はこのような従来の問題を改善し、寸法安定性に優れ、機械物性や耐熱性を高めたポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

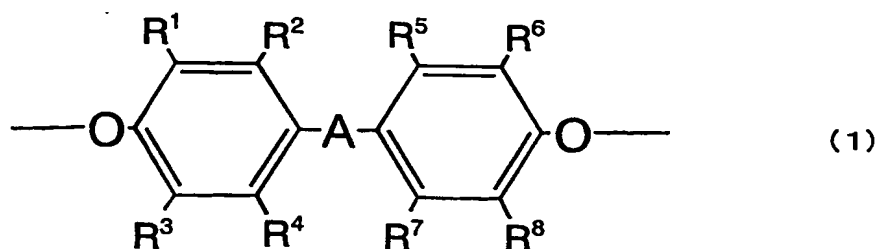
本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、特定のポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母が、押出によってポリアミド樹脂中に均一微分散し、優れた特性を有するポリアミド樹脂組成物を完成させるに至った。

## 【0012】

即ち、本発明の第一は、ポリアミド樹脂およびポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有するポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリエーテル化合物が、下記一般式（1）：

## 【0013】

## 【化3】



## 【0014】

(式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

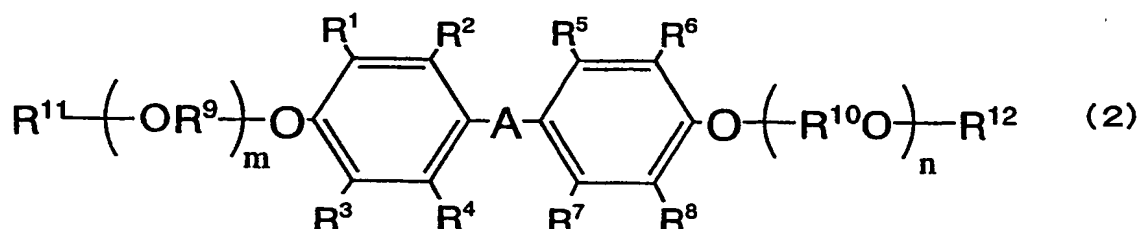
で表される構造を有する事の特徴する、ポリアミド樹脂組成物に関する。

## 【0015】

好ましい実施態様としては、前記ポリエーテル化合物が下記一般式(2)：

## 【0016】

## 【化4】



## 【0017】

(式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はいずれも炭素数1～



5の2価の炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 $m$ および $n$ はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有する事の特徴する、前記に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

#### 【0018】

より好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂および、前記ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を混練することによって得られる、前記いずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

#### 【0019】

さらに好ましい実施態様としては、ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の等価面積円直径 $[D]$ が3000 Å以下である膨潤性雲母の比率が20%以上である、前記いずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

#### 【0020】

とくに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径 $[D]$ の平均値が5000 Å以下である、前記いずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

#### 【0021】

さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚が500 Å以下である事の特徴とする、前記いずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

#### 【0022】

さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の最大層厚が2000 Å以下である事の特徴とする、前記いずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

#### 【0023】

さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の単位比率当たりの粒子数 $[N]$ 値が30以上である事の特徴とする、前記い

いずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0024】

さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が 10～300 である、前記いずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0025】

また、本発明の第 2 は、前記ポリアミド樹脂組成物を溶融混練することにより得ることを特徴とする、ポリアミド樹脂組成物の製造方法に関する。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられるポリアミド樹脂とは、主鎖中にアミド結合（ $-NHCO-$ ）を含み加熱溶融できる重合体である。具体例としては、ポリカプロアミド（ナイロン 6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン 4 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン 6 6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン 6 10）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン 6 12）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン 1 1 6）、ポリウンデカンアミド（ナイロン 1 1）、ポリドデカンアミド（ナイロン 1 2）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン TMHT）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン 6 I）、ポリヘキサメチレンテレフタル／イソフタルアミド（ナイロン 6 T／6 I）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド、（ナイロン PACM 1 2）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチル PACM 1 2）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロン MXD 6）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン 1 1 T）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド（ナイロン 1 1 T（H））およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン 6、ナイロン 4 6、ナイロン 6 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2 およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。芳香族ポリアミド樹脂類であってもよい。これらポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、通常、25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が 0.5～5.0 の範囲の物が好

ましく用いられる。

上記のポリアミド樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるもの及び／または相対粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

前記ポリアミド樹脂の中では、強度、弾性率、コスト等の点から、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、MXDナイロンが好ましく用いられる。

#### 【0027】

本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母は、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物を含む混合物を加熱処理することにより得る事ができる。その具体的な方法は特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクにナトリウムイオンおよび／またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性雲母を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および／またはフッ化物を混合し、約700～1200℃で処理することによって得られる。本発明で用いる膨潤性素雲母は特にこの方法で製造されたものが好ましい。膨潤性雲母を得るには、珪フッ化物またはフッ化物を構成する金属はナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらは単独でも併用してもよい。タルクと混合する珪フッ化物および／またはフッ化物の量は混合物全体の10～35重量%が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性雲母の生成率が低下する。上記方法で製造された膨潤性雲母は一般式として下式(3)で表される構造を有する。



(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である)

また本発明で用いる膨潤性雲母を製造する工程において、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を少量配合し、生成する膨潤性雲母の膨潤性を調整することも可能である。

#### 【0028】

これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物である。本発明でいう膨潤性とは、膨潤性雲母が上記極性分子を層間に吸収することにより層間距離が拡がり、あるいは更に

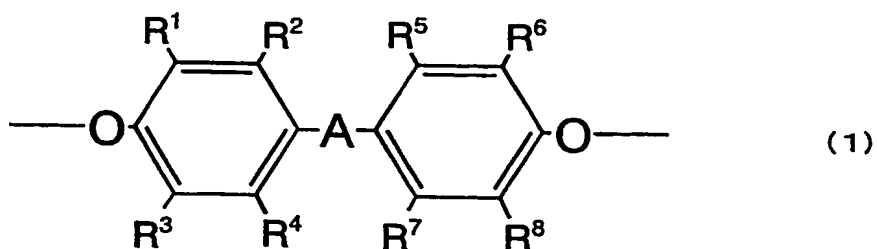
膨潤することにより劈開する特性である。膨潤性雲母の例としては、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態、つまり膨潤前の膨潤性雲母における底面間隔はおおよそ  $10 \sim 17 \text{ \AA}$  であり、膨潤前の膨潤性雲母の平均粒径は約  $1000 \sim 1000000 \text{ \AA}$  である。

#### 【0029】

本発明で用いられるポリエーテル化合物とは、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖および／または主鎖中に下記一般式（1）

#### 【0030】

#### 【化5】



#### 【0031】

（式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。）

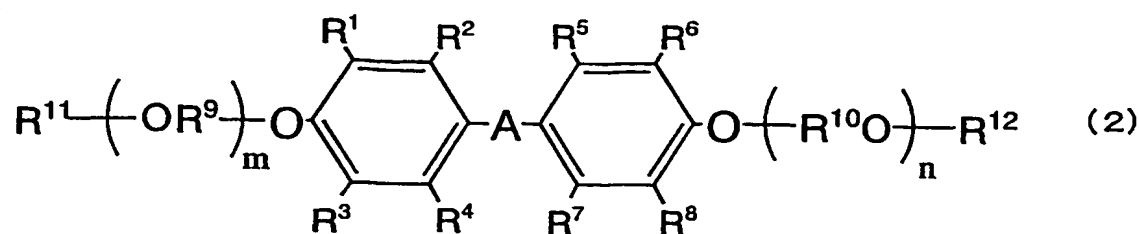
で表される構造を有するものである。

#### 【0032】

上記ポリエーテル化合物の中では、下記一般式（2）：

#### 【0033】

## 【化6】



## 【0034】

(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^8$ は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 $m$ および $n$ はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有するものが熱安定性、層状化合物の分散性、入手の容易さの点から特に好ましく用いられ得る。

## 【0035】

上記のポリエーテル化合物には、官能基を有していても良く、ポリアミド樹脂や膨潤性雲母に悪影響を与えない限りにおいて任意の官能基であり得る。該置換基の例としては、飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

## 【0036】

前記ポリエーテル化合物が水または水を含有する極性溶媒に可溶であれば、ポ

リエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではない。具体的には、例えば、室温の水 1 0 0 g に対する溶解度が好ましくは 1 g 以上であり、より好ましくは 2 g 以上であり、さらに好ましくは 5 g 以上であり、とくに好ましくは 1 0 g 以上であり、もっとも好ましくは 2 0 g 以上である。

#### 【0 0 3 7】

上記の極性溶媒とは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

#### 【0 0 3 8】

前記ポリエーテル化合物の使用量は、膨潤性雲母とポリアミド樹脂との親和性、ポリアミド樹脂組成物中での膨潤性雲母の分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従って、前記ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、前記膨潤性雲母 1 0 0 重量部に対する前記ポリエーテル化合物の配合量の下限値は、好ましくは 1 重量部であり、さらに好ましくは 2 重量部であり、より好ましくは 5 重量部である。前記ポリエーテル化合物量の下限値が 1 重量部未満であると前記膨潤性雲母の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。上限値は特にないが、膨潤性雲母 1 0 0 重量部に対してポリエーテル化合物の配合量が 2 0 0 重量部を超えてもまた、膨潤性雲母の微分散化効果が充分でなくなる傾向があるため、2 0 0 重量部より多く使用する必要はない。

#### 【0 0 3 9】

本発明において、前記ポリエーテル化合物で前記膨潤性雲母を処理する方法は特に限定されないが、例えば、以下に示した方法で行い得る。

まず、膨潤性雲母と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは水または水を含有す

る極性溶媒を意図する。

#### 【0040】

膨潤性雲母と分散媒との攪拌の方法は特に限定されないが、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などが挙げられる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えてもそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に要する時間は、好ましくは1～10分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから更に攪拌を続け、十分に混合する。混合の方法は、従来公知の混練機でもなし得る。混練機はバッチ式および連続式があり、バッチ式混練機は例えば、開放形のロール、密閉形のバンバリータイプ混練機やニーダタイプ混練機が挙げられ、連続式混練機は例えば、単軸ロータ式混練機、2軸ロータ式混練機、単軸スクリュー混練機、2軸スクリュー混練機、多軸スクリュー混練機などが挙げられる。その後、乾燥して必要に応じて粉体化する。

#### 【0041】

膨潤性雲母に由来するポリアミド樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.5重量%であり、好ましくは1.0重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、代表的には50重量%であり、好ましくは40重量%であり、更に好ましくは30重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が0.5重量%未満であると機械的特性、反りの改善効果が不十分となる場合があり、上限値が50重量%を超えると成形体の表面外観などが損なわれる場合がある。

#### 【0042】

本発明のポリアミド樹脂組成物中で分散している膨潤性雲母の構造は、使用前の膨潤性雲母が有していたような、層が多数積層した $\mu\text{m}$ サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、ポリエーテル化合物で処理される事によって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、膨潤性雲母はポリアミド樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の膨潤性雲母に比べて著しく増大する。この様な薄板状の膨潤性雲母の分散状態は以下に述べる等価面積円直径 $[D]$ 、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、分散粒子数、最大層厚及び平均層厚で表現され得る。

#### 【0043】

まず、等価面積円直径 $[D]$ を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の膨潤性雲母の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリアミド樹脂組成物中に分散した膨潤性雲母のうち、等価面積円直径 $[D]$ が $3000\text{ \AA}$ 以下である膨潤性雲母の数の比率は20%以上であり、好ましくは35%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは65%以上である。等価面積円直径 $[D]$ が $3000\text{ \AA}$ 以下である比率が20%未満であるとポリアミド樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が充分でなくなる場合がある。また、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径 $[D]$ の平均値は $5000\text{ \AA}$ 以下であり、好ましくは $4500\text{ \AA}$ 以下であり、さらに好ましくは $4000\text{ \AA}$ 以下であり、特に好ましくは $3500\text{ \AA}$ 以下である。等価面積円直径 $[D]$ の平均値が $5000\text{ \AA}$ より大きいとポリアミド樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が十分でなくなり、また成形品の表面外観も損なわれる場合がある。下限値は特にないが、およそ $100\text{ \AA}$ 未満では効果はほとんど変わらなくなるので、 $100\text{ \AA}$ 未満にする必要はない。

#### 【0044】

等価面積円直径 $[D]$ の測定は、溶融混練物や射出成形品あるいは熱プレス品を顕微鏡などを用いて撮影した像上で、100個以上の膨潤性雲母の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。



## 【 0 0 4 5 】

本発明の平均アスペクト比は、樹脂中に分散した膨潤性雲母の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均アスペクト比の下限值は 1 0 であり、好ましくは 2 0 であり、更に好ましくは 3 0 である。膨潤性雲母の平均アスペクト比が 1 0 未満であると、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的特性などの改善効果が十分に得られない場合がある。また、アスペクト比は 3 0 0 より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を 3 0 0 より大きくする必要はない。

## 【 0 0 4 6 】

また、[N] 値を、ポリアミド樹脂組成物の面積  $100\mu\text{m}^2$  中に存在する、膨潤性雲母の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物における膨潤性雲母の [N] 値は、3 0 以上であり、好ましくは 4 5 以上であり、より好ましくは 6 0 以上である。上限値は特にないが、[N] 値が 1 0 0 0 程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1 0 0 0 より大きくする必要はない。[N] 値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリアミド樹脂組成物を約  $50\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$  厚の超薄切片に切り出し、該切片を TEM 等で撮影した像上で、面積が  $100\mu\text{m}^2$  の任意の領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM 像上で、1 0 0 個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除し、面積  $100\mu\text{m}^2$  に換算した値を [N] 値としてもよい。従って、[N] 値はポリアミド樹脂組成物の TEM 写真等を用いることにより定量化できる。

## 【 0 0 4 7 】

また、平均層厚を、薄板状で分散した膨潤性雲母の層厚みの数平均値であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚の上限値は好ましくは  $500\text{\AA}$  以下であり、より好ましくは  $450\text{\AA}$  以下であり、さらに好ましくは  $400\text{\AA}$  以下である。平均層厚が  $500\text{\AA}$  より大きいと、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的特性などの改良効果が十分に得られない場合があ

る。平均層厚の下限値は特に限定されないが、50 Å以下にしてもそれ以上は効果は変わらないので、50 Å以下にする必要はとくにない。。

#### 【0048】

また、最大層厚を、本発明のポリアミド樹脂組成物中に薄板状に分散した膨潤性雲母の層厚みの最大値であると定義すれば、膨潤性雲母の最大層厚の上限値は、好ましくは2000 Å以下であり、より好ましくは1800 Å以下であり、さらに好ましくは1500 Å以下である。最大層厚が2000 Åより大きいと、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的特性、表面外観のバランスが損なわれる場合がある。膨潤性雲母の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは100 Å以上、より好ましくは150 Å以上であり、更に好ましくは200 Å以上である。

#### 【0049】

層厚および層長さは、本発明のポリアミド樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2 mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 μm～100 μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上において、100個以上の膨潤性雲母を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

#### 【0050】

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、ポリアミド樹脂とポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母とを、種々の一般的な混練機を用いて溶融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなど

が挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。ポリアミド樹脂とポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母とは、上記の混練機に一括投入して溶融混練しても良いし、あるいは予め溶融状態にしたポリアミド樹脂に膨潤性雲母を添加して溶融混練しても良い。

#### 【0051】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエンスチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。また、機械的特性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

#### 【0052】

更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

#### 【0053】

本発明で得られるポリアミド樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

#### 【0054】

**【実施例】**

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

**【0055】**

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

- ・ポリアミド樹脂A (ナイロン6) : ユニチカナイロン6 A1030BRL (ユニチカ (株) 社製)
- ・ポリアミド樹脂B (ナイロン66) : ユニチカナイロン66 A125N (ユニチカ (株) 社製)
- ・ポリアミド樹脂C (ナイロン46) : Stanyl TS300 (DSM-JSR社製)
- ・ポリアミド樹脂D (ナイロンMXD6) : レニー6002 (旭化成 (株) 社製)
- ・膨潤性雲母E : ソマシフME100 (コープケミカル (株) 社製)
- ・ポリエーテル化合物G : ビスオール18EN (東邦化学 (株) 社製)
- ・ポリエーテル化合物H : ビスオール20PN (東邦化学 (株) 社製)。

**【0056】**

(分散状態の測定)

凍結切片法で得た厚み50～100  $\mu$ mの超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡 (日本電子JEM-1200EX) を用い、加速電圧80 kVで倍率4万～100万倍で膨潤性雲母の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数 ([N] 値)、等価面積円直径 [D] を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。等価面積円直径 [D] はインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

**【0057】**

[N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を求める。これとは別に、膨潤性雲母に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積  $100\mu\text{m}^2$  に換算した値を [N] 値とした。平均層厚は個々の膨潤性雲母の層厚の数平均値、最大層厚は個々の膨潤性雲母の層厚の中で最大の値とした。分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適当である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で [N] 値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて  $250\sim 270^\circ\text{C}$  で溶融させ、溶融状態のまま分散粒子の状態を測定した。平均アスペクト比は個々の膨潤性雲母の層長と層厚の比の数平均値とした。板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径/短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

#### 【0058】

##### （曲げ特性）

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（ $90^\circ\text{C}$ 、10時間）した。型締圧75tの射出成形機を用い、樹脂温度  $240\sim 300^\circ\text{C}$ （ナイロン6： $240^\circ\text{C}$ 、ナイロン66： $260^\circ\text{C}$ 、MXD6： $280^\circ\text{C}$ 、ナイロン46： $300^\circ\text{C}$ ）で、寸法約  $10\times 100\times 6\text{mm}$  の試験片を射出成形した。ASTM D-790に従い、得られた試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。

#### 【0059】

##### （荷重たわみ温度）

曲げ特性で用いた試験片と同じ試験片を用いた。ASTM D-648に従い、得られた試験片に1.86MPaの荷重たわみ温度を測定した。

#### 【0060】

##### （反り）

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（ $90^\circ\text{C}$ 、10時間）した後、樹脂温度  $240\sim 300^\circ\text{C}$ （ナイロン6： $240^\circ\text{C}$ 、ナイロン66： $260^\circ\text{C}$ 、MXD6

: 280℃、ナイロン46: 300℃) の条件で、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を射出成形した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内、1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギス等で測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

#### 【0061】

##### (成形収縮率)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した後、樹脂温度240~300℃(ナイロン6: 240℃、ナイロン66: 260℃、MXD6: 280℃、ナイロン46: 300℃) の条件で、寸法約120×120×2mmの平板状試験片を射出成形し、次式により成形収縮率を測定した。なお、MDは樹脂の流れ方向を、TDは樹脂の流れと直角方向を示す。

収縮率(%) = (金型寸法 - 成形品実寸法) ÷ (金型寸法) × 100

##### (中心線平均粗さ)

上記の試験片を用い、東京精密(株)製の表面粗さ計surfcom1500Aを用いて、中心線粗さを測定した。

#### 【0062】

##### (灰分率)

JIS K 7052に準じ、膨潤性雲母に由来するポリアミド樹脂組成物の灰分率を測定した。

#### 【0063】

##### (B法フロー)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した。島津製作所(株)のフローテスターを用い、温度280℃、荷重100kgの条件で5分および15分後のB法フロー値を測定した。5分と15分のフロー値の変化が少ないほど熔融安定性に優れている。

#### 【0064】

##### (製造例1)

表1に示した重量比でイオン交換水、ポリエーテル化合物、膨潤性雲母を15

～30分間混合した。その後、乾燥・粉体化してポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母（J-1～J-4）を得た。

【0065】

【表1】

	粘土J-1	粘土J-2	粘土J-3	粘土J-4
水	100			
膨潤性雲母E	8	8	8	8
ポリエーテル化合物G	4	1.6	0.8	
ポリエーテル化合物H				2.5

数字の単位は重量部

【0066】

（製造例2）

表2に示した重量比でイオン交換水、膨潤性雲母、ポリビニルピロリドン（PVP）、メチルステアリルビス〔PEG〕アンモニウムクロライド（ライオン・アクゾ（株）のエソカード）、トリオクチルメチルアンモニウムクロライドを15～30分間混合した。その後、乾燥・粉体化した（K-1～K-3）。

【0067】

【表2】

	粘土K-1	粘土K-2	粘土K-3
水	100		
膨潤性雲母E	8	8	8
ポリビニルピロリドン	4		
メチルステアリルピス(PEG)アンモニウムクロライド		8	
トリオクチルメチルアンモニウムクロライド			4

数字の単位は重量部

## 【0068】

(実施例1～2、比較例1～4)

表3に示す重量比のポリアミドAおよび製造例1で得た膨潤性雲母(J-2およびJ-4)、膨潤性雲母Eおよび製造例2で得た膨潤性雲母(K-1～K-3)を二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて、混練初期からダイスまでの温度を220℃～250℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表3に示す。

表3より、PVPやアンモニウム塩で処理した膨潤性雲母では補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど無く、加工温度での劣化も激しかった。

## 【0069】

(比較例5)

5000gのε-カプロラクタム、1100gの水、550gの膨潤性雲母を加圧できる反応機に入れ、攪拌しながら250℃に昇温した。水蒸気を放出しながら反応機内の圧力を4kg/cm<sup>2</sup>～15kg/cm<sup>2</sup>にした。ついで、圧力を約2kg/cm<sup>2</sup>、温度を約260℃にした。以上の条件で重合法によって、膨潤性雲母を約10%含むポリアミド組成物の重合を試みた。ところが、重合の



途中で反応機の攪拌機にかかるモーター負荷電流値が不安定になり、ついには過負荷で攪拌不能となったので、重合を中断した。すなわち、重合法ではポリアミド組成物を重合で得ようと試みたが、熔融粘度が増加したために重合できなかった。

【 0 0 7 0 】

【表 3】

	実施例			比較例				
	1	2	1	2	3	4	5	
ポリアミドA	100							
粘土J-2	13	15						
粘土J-4								
粘土K-1				18				
粘土K-2					25	18		
粘土K-3								
膨潤性量母E			11				11	
灰分率	9.6	9.9	10.0	10.2	10.0	10.2	10.1	
[D] ≤ 3000 Å の比率	90	81	0	5	15	2	※※※	
[D] の平均値	1040	1170	24200	12300	5500	13400	※※※	
分散粒子数[N]	135	113	3	10	25	8	※※※	
平均アスペクト比	140	108	1.5(*1)	7	8	3(*1)	※※※	
平均層厚	85	95	約2万(*2)	890	580	約3000(*2)	※※※	
最大層厚	330	390	約70万(*3)	4500	2250	約1万(*3)	※※※	
曲げ弾性率	5450	5100	3010	※	3430	3200	※※※	
曲げ強度	130	130	95	※	42	80	※※※	
荷重たわみ温度	145	139	70	※	82	79	※※※	
反り	1.3	1.6	7.8	※	5.9	7.8	※※※	
成形収縮率 MD	0.44	0.47	1.43	※	1.34	1.42	※※※	
TD	0.49	0.53	1.59	※	1.45	1.59	※※※	
中心線平均粗さ	4.0	4.0	210	※	98.0	200	※※※	
B法フロー値 5分後	31	32	36	※※	112	78	※※※	
15分後	30	31	35	※※	※※	※※	※※※	
備考	溶融湿練	溶融湿練	溶融湿練	溶融湿練	溶融湿練	溶融湿練	溶融湿練	重合

※: 溶融加工時の劣化が激しいため、測定に使用できる試験片は成形できなかった。

※※: 劣化が激しいため、測定できなかった。

※※※: 溶融粘度が増加したため、反応機の攪拌モーターが過負荷になり、重合を中断した。

(\*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

## 【0071】

(比較例 6～8)

表 4 に示す重量比のポリアミド A、タルク、マイカ、ガラス繊維強化材を実施例 1 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 4 に示す。

## 【0072】

【表 4】

		比較例		
		6	7	8
ポリアミド A	重量部	100		
タルク		11	11	11
マイカ				
ガラス繊維				
灰分率	wt%	10.0	9.9	9.9
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	0	0	測定せず
[D] の平均値	Å	24200	25800	↑
分散粒子数 [N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	5	2	↑
平均アスペクト比	—	1.5(*1)	1.5(*1)	↑
平均層厚	Å	約 3 万(*2)	約 3 万(*2)	↑
最大層厚	Å	約 90 万(*3)	約 90 万(*3)	↑
曲げ弾性率	MPa	3010	4250	5400
曲げ強度	MPa	95	120	130
荷重たわみ温度	°C	72	90	148
反り	mm	7.8	7.1	14.2
成形収縮率	MD	1.43	1.40	0.56
	TD	1.59	1.55	1.78
中心線平均粗さ	nm	210	430	690

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

## 【0073】

表 4 より、従来から用いられているタルクやマイカの補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど見られなかった。また表面性も損なわれた。ガラス繊維を添加すれば補強効果は得られるが、反り、表面性が損なわれた。従って、比較例 5～7 はバランスに優れるものは得られなかった。

## 【0074】

(実施例 3～6)

表 5 に示す重量比のポリアミド A および製造例 1 で得た膨潤性雲母を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用いて熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表 5 に示す。

## 【0075】

【表 5】

		実施例			
		3	4	5	6
ポリアミド A	重量部 wt%	100			
粘土 J-2		5	7.8	20	30
灰分率		4.0	6.0	13.9	19.2
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	90	90	80	65
[D] の平均値	Å	1030	1040	1400	1680
分散粒子数 [N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	135	135	112	85
平均アスペクト比	—	138	140	102	82
平均層厚	Å	83	85	110	130
最大層厚	Å	340	330	480	650
曲げ弾性率	MPa	4010	4850	6650	8030
曲げ強度	MPa	118	123	130	132
荷重たわみ温度	°C	108	131	160	182
反り	mm	2.5	1.9	1.0	0.6
成形収縮率	MD	0.67	0.54	0.29	0.19
	TD	0.68	0.59	0.32	0.20
中心線平均粗さ	nm	3.8	3.8	4.3	5.7

## 【0076】

(実施例 7～11)

表 6 に示す重量比のポリアミド B および製造例 1 で得た膨潤性雲母を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 230℃～260℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表 6 に示す。

## 【0077】

【表 6】

		実施例				
		7	8	9	10	11
ポリアミドB	重量部	100				
粘土J-1		16	13	28	11	14
粘土J-2						
粘土J-3						
粘土J-4						
灰分率	wt%	9.3	9.5	18.1	9.1	9.4
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	92	80	70	69	35
[D] の平均値	Å	1080	1450	1650	2010	4170
分散粒子数[N]	個/wt%-100 μ <sup>2</sup>	140	100	92	80	46
平均アスペクト比	—	143	105	95	88	51
平均層厚	Å	78	105	125	145	345
最大層厚	Å	300	500	580	650	1520
曲げ弾性率	MPa	5900	5600	7990	5550	4850
曲げ強度	MPa	125	115	131	115	91
荷重たわみ温度	℃	148	140	178	138	123
反り	mm	1.0	1.0	0.5	1.2	3.7
成形収縮率	MD	0.25	0.30	0.16	0.36	0.67
	TD	0.27	0.33	0.17	0.40	0.70
中心線平均粗さ	nm	3.7	4.1	5.2	4.0	7.0

## 【0078】

(比較例 9 ~ 11)

表 7 に示す重量比のポリアミド B、タルク、マイカ、ガラス繊維強化材を実施例 1 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 7 に示す。

## 【0079】

【表 7】

		比較例		
		9	10	11
ポリアミドB	重量部	100		
タルク		11	11	11
マイカ				
ガラス繊維				
灰分率	wt%	10.0	10.0	10.0
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	0	0	測定せず
[D] の平均値	Å	24200	25800	↑
分散粒子数[N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	5	2	↑
平均アスペクト比	—	1.5(*1)	1.5(*1)	↑
平均層厚	Å	約3万(*2)	約3万(*2)	↑
最大層厚	Å	約90万(*3)	約90万(*3)	↑
曲げ弾性率	MPa	3200	4500	5500
曲げ強度	MPa	108	123	135
荷重たわみ温度	°C	86	97	148
反り	mm	7.2	6.5	13.5
成形収縮率	MD	1.38	1.30	0.44
	TD	1.49	1.41	1.56
中心線平均粗さ	nm	200	430	700

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

### 【0080】

表 7 より、従来から用いられているタルクやマイカの補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど見られなかった。また表面性も損なわれた。ガラス繊維を添加すれば補強効果は得られるが、反り、表面性が損なわれた。従って、比較例 8 ～ 10 ではバランスに優れるものは得られなかった。

### 【0081】

(実施例 12、比較例 12)

表 8 に示す重量比のポリアミド C および製造例 1 で得た膨潤性雲母あるいはタルクを二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用いて、混練初期からダ

イスまでの温度を280℃～300℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表8に示す。

【0082】

【表8】

		実施例	比較例
		12	12
ポリアミドC	重量部	100	
粘土J-2		13	
タルク			11
灰分率	wt%	9.6	10.0
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	89	0
[D] の平均値	Å	1025	24200
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ <sup>2</sup>	134	5
平均アスペクト比	—	140	1.5(*1)
平均層厚	Å	85	約3万(*2)
最大層厚	Å	340	約90万(*3)
曲げ弾性率	MPa	5080	5150
曲げ強度	MPa	145	135
荷重たわみ温度	℃	186	135
反り	mm	0.8	1.9
成形収縮率	MD	0.35	0.54
	TD	0.45	0.59
中心線平均粗さ	nm	3.8	210

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

【0083】

表8より、従来から用いられているタルクの補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど見られなかった。また表面性も損なわれた。

【0084】

(実施例13、比較例13)

表9に示す重量比のポリアミドDおよび製造例1で得た膨潤性雲母あるいはタルクを二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を250℃～290℃に設定し、熔融混練することによりポリア

ミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表9に示す。

【0085】

【表9】

		実施例	比較例
		13	13
ポリアミドD	重量部	100	
粘土J-2		13	
タルク			11
灰分率	wt%	9.5	10.0
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	102	0
[D] の平均値	Å	1320	24500
分散粒子数[N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	120	5
平均アスペクト比	—	125	1.5(*1)
平均層厚	Å	100	約3万(*2)
最大層厚	Å	410	約90万(*3)
曲げ弾性率	MPa	7000	4910
曲げ強度	MPa	167	135
荷重たわみ温度	°C	116	88
反り	mm	1.0	1.9
成形収縮率	MD	0.45	1.46
	TD	0.54	1.53
中心線平均粗さ	nm	4.1	220

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

【0086】

表9より、従来から用いられているタルクの補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど見られなかった。また表面性も損なわれた。

【0087】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明のポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母は、ポリアミド樹脂中で均一微分散し、低反り、表面外観良好でかつ機械的特性や耐熱性を高め、物性のバランスに優れるポリアミド樹脂組成物が提供される。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形後の反りが抑制され、成形品の表面外観が良好でかつ機械的特性や耐熱性が高く、各種物性のバランスに優れるポリアミド樹脂組成物およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリアミド樹脂およびビスフェノール構造を有するポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有する系を混練する事によって得られるポリアミド樹脂組成物、およびポリアミド樹脂とポリエーテル化合物を熔融混練する事を特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-214446

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**